

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-239341

(43)Date of publication of application : 27.08.2002

(51)Int.Cl.

B01D 53/58
 B01D 53/86
 C23C 16/44
 H01L 21/205
 // B01J 20/02

(21)Application number : 2001-041206

(71)Applicant : EBARA CORP

(22)Date of filing : 19.02.2001

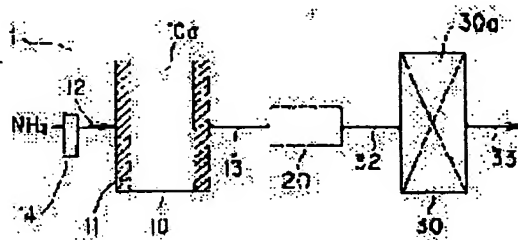
(72)Inventor : MORI YOICHI

(54) METHOD FOR TREATING GAS CONTAINING NH₃ AND DEVICE FOR THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for removing a large amount of NH₃ effectively, which suppresses the generation of harmful by-products at a relatively low running cost, and to provide a device for the same.

SOLUTION: This method for treating gas containing NH₃ is characterized in that the gas containing NH₃ is heated at 500° C or higher in an oxygen-free atmosphere to be made to decompose NH₃ by heat and that the gas containing undecomposed residual NH₃ is adsorbed by an adsorbent at a normal temperature, or is cooled at 200° C or lower and mixed with oxygen to be brought into contact with a NH₃ decomposing catalyst heated at 170-200° C.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-239341

(P2002-239341A)

(43) 公開日 平成14年8月27日(2002.8.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
B 0 1 D	53/58	C 2 3 C 16/44	E 4 D 0 0 2
	53/86	H 0 1 L 21/205	4 D 0 4 8
C 2 3 C	16/44	B 0 1 J 20/02	A 4 G 0 6 6
H 0 1 L	21/205	B 0 1 D 53/34	1 3 1 4 K 0 3 0
// B 0 1 J	20/02	53/36	E 5 F 0 4 5
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-41206(P2001-41206)

(22) 出願日 平成13年2月19日(2001.2.19)

(71) 出願人 000000239

株式会社荏原製作所

東京都大田区羽田旭町11番1号

(72) 発明者 森 洋一

東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社

荏原製作所内

(74) 代理人 100089705

弁理士 社本 一夫 (外5名)

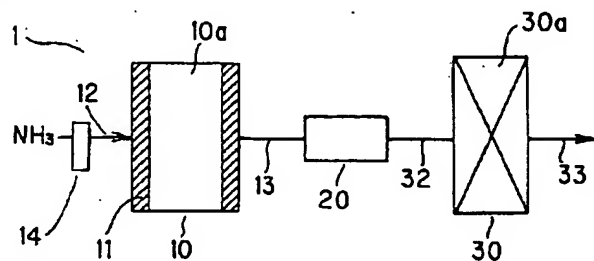
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 NH₃を含むガスの処理方法及び処理装置

(57) 【要約】

【課題】 比較的低廉なランニングコストで、有害な副生成物の発生を抑制し、効率的に多量のNH₃を除去する処理方法及び処理装置を提供する。

【解決手段】 本発明に係るNH₃を含むガスを処理する方法は、無酸素雰囲気下で、NH₃を含むガスを500℃以上に加熱して、NH₃を熱分解させ、次いで、未分解の残存NH₃を含むガスを、常温で吸着剤に吸着させるか、或いは、200℃以下まで冷却して酸素を添加し、170℃～200℃に加熱されたNH₃分解触媒と接触させることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 NH_3 を含むガスを処理する方法であって、

無酸素雰囲気下で、 NH_3 を含むガスを 500°C 以上に加温して、 NH_3 を熱分解させ、

次いで、未分解の残存 NH_3 を含むガスを、常温で吸着剤に吸着させる、各工程を備えることを特徴とする処理方法。

【請求項2】 前記吸着剤が、合成ゼオライト、硫酸鉄及びこれらの組み合わせからなる群より選択される吸着剤であることを特徴とする請求項1記載の処理方法。

【請求項3】 NH_3 を含むガスを処理する方法であって、

無酸素雰囲気下で、 NH_3 を含むガスを 500°C 以上に加温して、 NH_3 を熱分解させ、

次いで、未分解の残存 NH_3 を含むガスを 200°C 以下まで冷却し、

200°C 以下に冷却されたガス中に、酸素を添加し、酸素が添加されたガスを、 170°C ～ 200°C に加温された NH_3 分解触媒と接触させる、各工程を備えることを特徴とする処理方法。

【請求項4】 前記 NH_3 分解触媒が、酸化鉄、酸化マンガ、酸化バナジウム、酸化アルミニウム、酸化クロム、酸化タングステン、酸化銅及びこれらの組み合わせからなる群より選択される1種以上の触媒を含むことを特徴とする請求項4記載の処理方法。

【請求項5】 NH_3 を含むガスを処理する装置であって、

無酸素雰囲気下で上記ガスを通気可能とする中空内部及び上記中空内部の温度を 500°C 以上に加熱可能な加熱手段を備える熱分解槽と、

上記熱分解槽と流体連通可能状態に配置されていて、熱分解後のガスを冷却する冷却管と、

上記冷却管と流体連通可能状態に配置されていて、冷却された熱分解後のガス中の未分解 NH_3 を吸着させる吸着剤が充填されている吸着剤槽と、を備えることを特徴とする処理装置。

【請求項6】 前記吸着剤が、合成ゼオライト、硫酸鉄及びこれらの組み合わせからなる群より選択される吸着剤であることを特徴とする請求項5記載の処理装置。

【請求項7】 NH_3 を含むガスを処理する装置であって、

無酸素雰囲気下で上記ガスを通気可能とする中空内部及び上記中空内部の温度を 500°C 以上に加熱可能な加熱手段を備える熱分解槽と、

上記熱分解槽と流体連通可能状態に配置されていて、熱分解後のガスを冷却する冷却管と、

上記冷却管と流体連通可能状態に配置されていて、冷却された熱分解後のガスに酸素を添加する酸素添加手段と、

冷却され酸素が添加されたガスを NH_3 分解触媒に接触させる触媒分解槽と、を備えることを特徴とする処理装置。

【請求項8】 前記 NH_3 分解触媒が、酸化鉄、酸化マンガ、酸化バナジウム、酸化アルミニウム、酸化クロム、酸化タングステン、酸化銅及びこれらの組み合わせからなる群より選択される1種以上の触媒を含むことを特徴とする請求項7記載の処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、 NH_3 を含有するガスの処理方法及び処理装置に関し、特に、半導体工業におけるCVD（化学気相成長法）工程から排出される NH_3 を無害化処理する方法及び装置に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体工業においては、半導体製造工程の中で多種類の有害ガスが使用されており、環境汚染が懸念されている。特に、CVD（化学気相成長法）工程からの排ガス中には、人体に有害な NH_3 （許容濃度：ACGIH(American Conference of Governmental Industrial Hygienists:米国産業衛生政府専門官会議)が勧告するTLV-TWA(Threshold Limit Value-Time Weighted Average Concentration:時間加重平均許容濃度)=25ppm)が含まれており、 NH_3 を除去して排ガスを無害化するシステムの確立が急務とされている。

【0003】従来から、 NH_3 の除去方法として種々の方法が提案されている。例えば、①水や酸性液による湿式処理法、②硫酸鉄、ゼオライトなどの吸着剤を用いる乾式処理法及び③触媒を用いる加熱分解処理法などが一般的に知られている。

【0004】しかし、上記①の湿式処理法では、処理によって発生する排水中に NH_3 が含まれているため、この NH_3 を N_2 と H_2O とに分解処理するために大規模設備が必要でコストがかかってしまう、という問題がある。また上記②の乾式処理法では、多量の NH_3 を処理するためには、多量の吸着剤及び吸着剤の交換作業が必要となり、ランニングコストが高くなる、という問題がある。さらに上記③の触媒加熱分解処理法では、 NH_3 が高濃度で流入すると、触媒の反応熱で温度が上昇し、 NH_3 は分解されるものの、 NO_x や N_2O などの副生成物が多量に発生し、これらが環境雰囲気中に許容濃度を越えて排出されてしまう、という問題がある。

【0005】

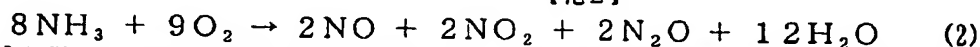
【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、上述の従来技術の問題を解消し、比較的低廉なランニングコストで、有害な副生成物の発生を抑制し、効率的に多量の NH_3 を除去する処理方法及び処理装置を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】前述の課題を解決するた

めに、本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、無酸素雰囲気下で NH_3 を熱分解させ、冷却し、次いで、未分解の NH_3 を吸着剤に吸着させるか又は酸素存在下で NH_3 分解触媒と接触させることによって、低コストで有効に多量の NH_3 を除去することができることを見いだした。

【0007】すなわち、本発明によれば、無酸素雰囲気下で、 NH_3 を含むガスを 500°C 以上に加温して、 NH_3 を熱分解させ、次いで、未分解の残存 NH_3 を含むガスを常温で吸着剤に吸着させる、各工程を備えることを特徴とする NH_3 を含むガスを処理する方法が提供される。



【0012】に従って、環境汚染源となる NO_x や N_2O が副産物として多量に発生する。したがって、本発明に係るガス処理方法の第1段階工程である NH_3 の熱分解は、無酸素雰囲気下で行うことが好ましい。例えば、本発明の処理方法によってLPCVDプロセス排ガスを処理する場合においては、このプロセスは NH_3 と SiH_2Cl_2 或いは Si_2Cl_6 ガスを用い、 O_2 は使用していないので、その排ガス中には酸素は含まれていない。したがって、このような場合には、 NH_3 の熱分解の際の無酸素雰囲気を形成するために、排ガス中から酸素を除去する工程を設ける必要はない。しかしながら、処理対象のガス中に酸素が含まれている場合には、 NH_3 を含むガスを脱酸素剤で処理するなどの酸素除去工程を行うことによってガス中の酸素を除去することが必要である。また、 NH_3 熱分解反応の温度は、 500°C 以上であることが好ましく、高温になるほど NH_3 の分解率が高くなるが、発生する H_2 の自然発火温度(571°C)以下であることが好ましい。

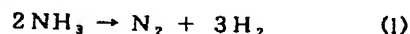
【0013】本発明の処理方法において、上記熱分解工程では、 NH_3 の約80～90%が熱分解して N_2 と H_2 になるが、約10～20%の NH_3 が未分解のまま残存する。本発明の処理方法においては、次いで、この未分解の残存 NH_3 を含むガスを常温まで冷却し、残存 NH_3 を吸着剤によって吸着させて除去する。このとき、 NH_3 を含むガスの温度が高いと、吸着剤からの NH_3 の脱着が促進されて処理性能が低下するので、好ましくない。 NH_3 を含むガスの温度は、常温、特に 20°C ～ 30°C であることが好ましい。

【0014】本処理方法において用いる吸着剤としては、 NH_3 を吸着できるものであれば特に制限なく用いることができ、当該技術において吸着剤として公知の無機系粒状固形物を用いることができる。具体的には、工業用途用に市販されており廉価に入手可能な合成ゼオライト、硫酸鉄、添着活性炭、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される吸着剤が特に好ましい。この目的のために本発明において用いることのできる具体的な吸着剤としては、水澤化学製 NH_3 吸着用合成ゼオライト、商品名ミズカシーブス4A-S12B、日産ブードヘミー

【0008】 NH_3 は、大気圧下では 450°C ～ 500°C から分解し始め、 500°C ～ 600°C ではほぼ完全分解することが知られている。このときの NH_3 の分解反応は、下記反応式(1)

【0009】

【化1】



【0010】に従う。しかしながら、 NH_3 の熱分解時に、雰囲気中に酸素が存在すると、下記反応式(2)

【0011】

【化2】

触媒製硫酸鉄吸着剤、商品名N-500、武田薬品製の NH_3 吸着用添着活性炭、商品名粒状白鷺GTSxなどを挙げることができる。

【0015】また、熱分解処理後の未分解の残存 NH_3 を含むガスの処理方法として、上記に示すような吸着剤を用いる方法に代えて、ガスを 200°C 以下まで冷却して、酸素を加えた後に NH_3 分解触媒と接触させる方法を採用することもできる。即ち、本発明の他の態様によれば、 NH_3 を含むガスを処理する方法であって、無酸素雰囲気下で、 NH_3 を含むガスを 500°C 以上に加温して、 NH_3 を熱分解させ、次いで、未分解の残存 NH_3 を含むガスを 200°C 以下まで冷却し、 200°C 以下に冷却されたガス中に、酸素を添加し、酸素が添加されたガスを、 170°C ～ 200°C に加温された NH_3 分解触媒と接触させる、各工程を備えることを特徴とする処理方法が提供される。

【0016】かかる態様の処理方法においては、上記に説明した熱分解工程によって得られる未分解の残存 NH_3 を含むガスを約 200°C 以下まで冷却させた後、酸素を添加する。このとき、ガスの温度が 200°C よりも高いと、上記式(2)の NH_3 と O_2 との反応が進行して NO_x や N_2O が多量に発生し、環境雰囲気中に排出される処理後のガス中に有害な窒素酸化物が環境基準許容濃度(NO : 25ppm、 NO_2 : 3ppm、 N_2O : 50ppm)を越えて含まれることになるので好ましくない。また、添加する酸素の量は、酸素を添加した後のガス中の O_2 濃度が約5%以上、より好ましくは6%以上となるような量であることが好ましい。

【0017】次に、酸素を添加したガスを 170°C ～ 200°C に加温された NH_3 分解触媒と接触させる。ここで、 NH_3 分解触媒の温度が 230°C を越えて加温されていると、上記式(2)の反応が進行して NO_x や N_2O が上記の環境基準許容濃度を越えて生成するので好ましくない。また、 NH_3 分解触媒で処理されるガスは、残存 NH_3 濃度が1%以下とされていることが好ましい。残存 NH_3 濃度が1%を越えていると、 NH_3 分解時の反応熱により NH_3 分解触媒の温度が上昇して、 NO_x や N_2O が上記の環境基準許容濃度を越えて生成しやすくなるので好ま

しくない。

【0018】かかる態様の処理方法において用いる NH_3 分解触媒は、当該技術において NH_3 分解触媒として公知の任意の粒状の固形触媒を用いることができる。具体的には、酸化鉄、酸化マンガン、酸化バナジウム、酸化アルミニウム、酸化クロム、酸化タングステン、酸化銅及びこれらの組み合わせからなる群より選択される1種以上の触媒を好ましく用いることができる。この目的のために本発明において用いることのできる具体的な NH_3 分解触媒としては、例えば、日産ズードヘミー触媒製の処理剤（商品名Imp2-N150；主成分 Fe_2O_3 : 50wt%、 MnO : 25wt%、 V_2O_5 : 5.0wt%）、東洋シーシーアイ製の NH_3 分解剤（商品名 TNH_3 -2000）などを挙げることができる。

【0019】また、本発明によれば、 NH_3 を含むガスを処理するための装置が提供される。この装置は、無酸素雰囲気下で上記ガスを通気可能とする中空内部、上記中空内部の温度を 500°C 以上に加熱可能な加熱手段、ガス導入口、及び処理後のガスを排出するガス排出口を備える熱分解槽と、上記熱分解槽と流体連通可能状態に配置されていて、熱分解後のガスを冷却する冷却管と、上記冷却管と流体連通可能状態に配置されていて、冷却された熱分解後のガス中の未分解 NH_3 を吸着させる吸着剤が充填されている吸着剤槽と、を備えることを特徴とする。

【0020】本発明の処理装置の熱分解槽は、熱分解雰囲気下で無酸素雰囲気とするための手段として、必要に応じて N_2 パージラインを具備していることが好ましい。本発明の熱分解槽に設けられている加熱手段としては、熱分解槽の中空内部に形成される気相部の温度を 500°C 以上に加熱できるものであれば特に制限されず、セラミック電気管状炉などのセラミックヒーター、棒状ヒーターなどを好ましく挙げることができる。

【0021】本発明の処理装置の冷却管は、熱分解槽で熱分解されたガスを所定温度まで冷却できるものであれば特に制限されず、冷却媒体としては空気、水その他の公知の冷媒を用いることができる。

【0022】本発明の処理装置の吸着剤槽には、 NH_3 を吸着する上述の吸着剤が充填されている。吸着剤の充填量は、処理すべき NH_3 の量及び吸着剤槽の寸法によって変動するが、例えば、直径 170mm × 高さ 750mm の吸着剤槽に、3.6%の NH_3 を含むガスを流速 80L/min で30分間通気させて処理する場合には、約 17L とすることができる。

【0023】また、本発明の他の態様によれば、無酸素雰囲気下で上記ガスを通気可能とする中空内部、上記中空内部の温度を 500°C 以上に加熱可能な加熱手段、ガス導入口、及び処理後のガスを排出するガス排出口を備える熱分解槽と、上記熱分解槽と流体連通可能状態に配置されていて、熱分解後のガスを冷却する冷却管と、上記

冷却管と流体連通可能状態に配置されていて、冷却された熱分解後のガスに酸素を添加する酸素添加手段と、冷却され酸素が添加されたガスを NH_3 分解触媒に接触させる触媒分解槽と、を備えることを特徴とする処理装置が提供される。

【0024】かかる態様の処理装置において、熱分解槽、加熱手段及び冷却管は、上述の吸着剤槽を備える処理装置における熱分解槽、加熱手段及び冷却管と同様の構成でよい。

【0025】かかる態様の処理装置においては、冷却後のガスに酸素を添加するために、冷却管の下流側又は触媒分解槽に酸素添加手段が設けられている。酸素添加手段としては、例えば、適宜の酸素供給源に連結された酸素導管と、酸素導管から冷却管及び触媒分解槽の間を連結する配管への酸素供給を調節するバルブとによって構成することができる。

【0026】かかる態様の処理装置において、触媒分解槽には、上述の NH_3 分解触媒が充填されている。また、触媒分解槽には、内部に充填されている触媒を加温するための加熱手段が設けられている。加熱手段としては、触媒分解槽に充填されている触媒の温度を $170\sim 200^\circ\text{C}$ の好ましい温度に加温できるものであれば特に制限されるものではなく、熱分解槽において用いられるものと同様のセラミック電気管状炉などのセラミックヒーター、棒状ヒーターなどを好ましく挙げることができる。

【0027】

【発明の好ましい実施形態】以下、添付図面を参照しながら、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0028】図1は、本発明に係る NH_3 を含むガスを処理する処理装置の好ましい一実施形態を示す概略模式図である。処理装置1は、無酸素雰囲気下で NH_3 を含むガスを通気可能とする中空内部10a及び上記中空内部10aの温度を 500°C 以上に加熱可能な加熱手段11を備える熱分解槽10と、上記熱分解槽10と流体連通可能状態に配置されていて、熱分解後のガスを冷却する冷却管20と、上記冷却管20と流体連通可能状態に配置されていて、冷却されたガス中の未分解 NH_3 を吸着させる吸着剤30aが充填されている吸着剤槽30とを備え、熱分解槽10及び冷却管20の間は第1の導管13によって、冷却管20及び吸着剤槽30の間は第2の導管32によって流体連通可能状態に連結されている。

【0029】より詳細には、本実施形態においては、熱分解槽10はSUS製中空カラムからなり、熱分解槽10の外周には、加熱手段としてのセラミックヒーター11が配置されていて、 NH_3 を含むガス源（図示せず）からガスを導入するガス入口側導管12と、中空内部10aに形成された気相部の温度を測温する熱電対（図示せず）を備える。必要な場合には、熱分解槽10に導入されるガスを無酸素状態にするために、ガス入口導管12又は熱分解槽10

に、脱酸素剤などのような酸素除去手段14をさらに設けることができる。

【0030】冷却管20としては、例えば空冷管として、金属製の配管を折り曲げて湾曲した流路を形成させたものなどを用いることができる。吸着剤槽30は、SUS製中空カラムからなり、吸着処理後のガスを環境雰囲気中又は必要に応じてその後の処理槽（図示せず）に排出する出口導管33を備える。吸着剤槽30内部には、上記吸着剤30aが充填されている。

【0031】処理装置1を用いて、 NH_3 を含むガスを処理する際には、例えばCVD装置などからの NH_3 を含む排ガスを、必要な場合には脱酸素剤などの酸素除去手段14によってガス中の酸素を除去した後に、ガス入口導管12を介して熱分解槽10内部に導入する。セラミックヒーター11によって、熱分解槽10の中空内部10a内に導入されたガスの温度を 500°C 以上に加温して、ガス中の NH_3 を熱分解させる。この温度は中空内部10a内に配置された熱電対（図示せず）でモニターする。

【0032】次いで、熱分解処理後のガスを熱分解槽10から第1の導管13を介して冷却管20に流通させ、熱分解処理後のガスを室温まで空冷する。その後、冷却されたガスを冷却管20から第2の導管32を介して吸着剤槽30に導入する。吸着剤槽30内において、吸着剤30aによって未分解 NH_3 を吸着させ、処理ガスを出口導管33を介して環境雰囲気中または必要に応じてその後の処理装置に排出する。

【0033】図2は、本発明のガス処理装置の他の実施形態を示す概略模式図である。処理装置100は、無酸素雰囲気下で NH_3 を含むガスを通気可能とする中空内部10a及び上記中空内部10aの温度を 500°C 以上に加熱可能な加熱手段111を備える熱分解槽110と、上記熱分解槽110と流体連通可能状態に配置されていて、熱分解後のガスを冷却する冷却管120と、上記冷却管120と流体連通可能状態に配置されていて、冷却された熱分解処理後のガスに酸素を添加する酸素添加手段135と、冷却され酸素が添加されたガスを NH_3 分解触媒に接触させる触媒分解槽130とを備え、熱分解槽110及び冷却管120の間は第1の導管113によって、また冷却管120及び触媒分解槽130の間は第2の導管133によって、それぞれ流体連通可能状態に連結されている。熱分解槽110及び冷却管120の構成は、図1に示す処理装置1の熱分解槽10及び冷却管20の構成と同様である。

【0034】本処理装置100においては、吸着剤槽30に代えて、冷却管の下流側に、冷却された熱分解後のガスに酸素を添加する酸素添加手段135と、冷却され酸素が添加されたガスを NH_3 分解触媒に接触させる触媒分解槽130とを備える。

【0035】酸素添加手段135は、図示しないが、酸素ガス供給源及び酸素ガス供給を調節するバルブを備える適宜の添加手段でよく、第2の導管132に接続されてい

る。触媒分解槽130は、例えばSUS製中空カラムからなり、触媒分解処理後のガスを環境雰囲気中又は必要に応じてその後の処理槽（図示せず）に排出する出口導管133を備える。触媒分解槽130内部には、 NH_3 分解触媒130aが充填されており、内部温度を測温するための熱電対（図示せず）が配置されている。触媒分解槽130の外周には、加熱手段としてのセラミックヒーター131が配置されていて、触媒分解槽130内部に充填されている触媒130aを加温する。

【0036】本処理装置110を用いて、 NH_3 を含むガスを処理する際には、例えばCVD装置などからの NH_3 を含む排ガスを、必要な場合には脱酸素剤などの酸素除去手段114によってガス中の酸素を除去した後に、ガス入口導管112を介して熱分解槽110内部に導入して熱分解反応させる。熱分解槽110の操作は、図1の熱分解槽10に関して上記に説明したものと同様である。熱分解槽110でガス中の NH_3 を熱分解した後、第1の導管113を介して冷却管120に流通させ、熱分解処理後のガスを 200°C 以下まで冷却する。

【0037】その後、冷却されたガスを第2の導管132を介して触媒分解槽130に導入する。このとき、第2の導管132には、酸素添加手段135を介して所要量の酸素を導入する。こうして、所要量の酸素が添加されたガスを第2の導管132を介して触媒分解槽130に導入する。触媒分解槽130内で、ガスを NH_3 分解触媒130aと接触させ、未分解 NH_3 を分解する。この際、セラミックヒーター131によって触媒の温度を $170\sim 200^\circ\text{C}$ に加温する。その後、処理ガスを出口導管133を介して環境雰囲気中または必要に応じてその後の処理装置に排出する。

【0038】

【実施例】以下、本発明の処理方法及び処理装置の実施例を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0039】実施例1：無酸素雰囲気下でのガスの熱分解における気相温度の影響

無酸素雰囲気下での NH_3 の熱分解率と気相温度との関係を調べる実験を行った。熱分解槽として、内径110mm、長さ400mmのSUS製中空カラムを用い、加熱手段として、中空カラムの外部にセラミックヒーターを取りつけ、中空カラム内の気相部の温度は、中空カラム内に配置した熱電対を用いて測定した。

【0040】試験ガスとして、 NH_3 の含有率を3.6%となるように調整した N_2 ガスを用いて、80L/minの流速で熱分解槽に通気し、気相部の温度を加熱手段（セラミックヒーター）によって段階的に変化させて、出口ガスの成分を分析した。分析対象成分は NH_3 、 NO 、 NO_2 、 N_2O であり、 NH_3 は検知管法（ガステック製 NH_3 検知管）、 NO 及び NO_2 は化学発光法（島津製作所製化学発光分析器、型式N0A-7000）、 N_2O はガスクロマトグラフ質量分析法（アネルバ製ガスクロマトグラフ質量

分析器、型式AGS-7000U)を用いて分析した。出口ガス中の NO_x 及び N_2O は、常時、検出限界(1ppm)以下であり、上記の4種類の分析対象ガスのうち、 NH_3 のみが検出された。

【0041】出口ガス中の NH_3 の濃度、濃度値から算

出した NH_3 の分解率、及び熱分解槽の気相部の温度を表1に示す。

【0042】

【表1】

気相部温度(℃)	出口ガス中 NH_3 濃度(ppm)	NH_3 分解率(%)
289	33000	8.3
381	29800	17
482	13000	64
527	6100	83
568	3600	90

【0043】これらの結果から、熱分解槽の気相部の温度を500℃以上まで加温することで、 NH_3 が70%以上分解することがわかる。

比較例1

酸素ガスを添加した以外は、実施例1と同様に実験を行って、出口ガス組成と気相温度との関係を調べた。

【0044】試験ガスとして、 NH_3 の含有率を3.6%、 O_2 の含有率を5.5%となるように調整した N_2 ガスを、流速80L/minで熱分解槽に通気した。結果を表2に示す。

【0045】

【表2】

気相部温度(℃)	出口ガス			
	NH_3 (%)	NO (ppm)	NO_x (ppm)	N_2O (ppm)
72	3.2	<1	<1	<1
135	3.2	<1	<1	<1
159	3.2	<1	<1	<1
208	3.2	<1	<1	1.7
280	3.0	<1	<1	6.7
300	2.5	200	10	580
384	0.0080	5000	2000	2200
480	0.0080	10000	5000	2000
571	0.0010	10000	6000	18200
許容濃度	0.0025	25	3	50

【0046】これらの結果から、 O_2 存在下では、 NH_3 を良好に分解するために気相部温度は380℃以上であることが望ましいが、気相部温度が200℃を越えると、 N_2O が発生し始め、300℃以上では、 NO 及び NO_x も発生し、 NO 、 NO_x 及び N_2O のすべてが環境許容濃度(NO :25ppm、 NO_x :3ppm、 N_2O :50ppm)を超えることがわかる。

【0047】実施例2： NH_3 分解触媒による NH_3 の分解処理

NH_3 分解触媒の処理性能の温度依存性を評価するために、処理温度と出口ガス成分との関係を調べた。

【0048】触媒分解槽として、内径110mm、高さ1600mmのSUS製中空カラムを用いて、 NH_3 分解触媒として、

Fe_2O_3 :50wt%、 MnO :25wt%、 V_2O_5 :5.0wt%を主成分とする日産ブードヘミー触媒製の処理剤(商品名:Imp2-N150)15Lを充填した。加熱手段としてセラミックヒーターを用いて、触媒分解槽外部から加温した。触媒分解槽内部の温度は、内部に配置した熱電対で測温した。

【0049】試験ガスとして、 NH_3 の含有率を1.0%、 O_2 の含有率を5.8%となるように調整した N_2 ガスを用い、流速80L/minで触媒分解槽に通気させた。処理温度を段階的に変動させて出口ガス中の成分を分析した。結果を表3に示す。

【0050】

【表3】

処理温度(℃)	出口ガス			
	NH_3 (ppm)	NO (ppm)	NO_x (ppm)	N_2O (ppm)
151	30	<1	<1	<1
170	<1	<1	<1	8.8
184	<1	<1	<1	35
200	<1	<1	<1	46
238	<1	10	10	220
448	<1	150	250	510
許容濃度	25	25	3	50

【0051】実験結果から、処理温度が170℃未満では、NH₃の分解処理が良好でなく、処理温度が230℃以上ではNO₂及びN₂Oが許容濃度を超過してしまうことがわかった。この実験結果から、170℃～200℃の温度範囲で処理する場合に、NH₃を良好に分解し、NO、NO₂及びN₂Oの排出濃度が許容濃度を越えないことがわかる。

【0052】実施例3

NH₃分解触媒の処理性能のNH₃濃度依存性を評価するために、NH₃流入濃度と出口ガス中の成分との関係を

流入濃度 NH ₃ (%)	処理温度 (℃)		出口ガス			
	通ガス 開始時	30分後	NH ₃ (ppm)	NO (ppm)	NO ₂ (ppm)	N ₂ O (ppm)
1.0	170	200	<1	<1	<1	42
1.5	170	204	<1	<1	<1	77
2.5	173	209	<1	<1	<1	400

【0055】実験結果から、NH₃濃度の工程に拘わらずNH₃は良好に分解されるが、流入NH₃濃度が高くなると、触媒の温度が上昇して、出口ガス中のN₂O濃度が高くなり、NH₃の流入濃度が1.5%でも許容濃度を超過してしまうことがわかる。

【0056】実施例4及び5：無酸素条件下での熱分解及び吸着の組み合わせによるNH₃分解処理

本発明の処理方法に従い、無酸素雰囲気下でNH₃を含むガスを熱分解した後、未分解のNH₃を吸着剤に吸着させて処理した。

【0057】熱分解槽として、内径110mm、高さ1600mmのSUS製中空カラムを用い、加熱手段としてセラミックヒーターを用いた。冷却管として、管径25mmφのSUS製配管を長さ約730mmずつ4つ折りしたものを用い、冷媒として空気を使用した。吸着剤槽として、内径170mm、高さ750mmのSUS製中空カラムを用い、内部に合成ゼオライト（水澤化学製NH₃用合成ゼオライト、商品名ミズ

調べた。

【0053】実施例2と同様の分解触媒槽を用いて、試験ガスとしてNH₃濃度を1.0%、1.5%、2.5%と変動させた以外は実施例2と同様の試験ガスを用いて、分解触媒槽通ガス開始時の処理温度を約170℃に設定し、通ガス開始時と30分運転後の出口ガス中の成分を分析した。結果を表4に示す。

【0054】

【表4】

カシーブス4A-812B) (実施例4) 又は硫酸鉄 (日産ブードヘミー触媒製硫酸鉄吸着剤、商品名N-500) (実施例5) を合わせて17L充填した。

【0058】熱分解槽気相部の温度を528℃まで加温して、この気相部に、試験ガスとしてNH₃の含有率を3.6%に調整したN₂ガスを流速80L/minで通気させた。熱分解後の試験ガスを冷却管を介して室温 (30℃程度) まで空冷し、次いで冷却された試験ガスを吸着剤槽に導入して、吸着剤にNH₃を吸着させた。吸着剤槽からの出口ガス中のNH₃の濃度を継続的に測定した。一方、ガスを熱分解槽を通さずに、直接、室温で吸着剤槽に通す以外は上記と同様の実験を行い、出口ガス中のNH₃の濃度を測定した。結果を表5に示す。なお、出口ガス中のNO、NO₂及びN₂Oは全て検出限界以下であった。

【0059】

【表5】

出口ガス中NH ₃ 濃度 (許容量25ppm)	実施例4(ゼオライト)		実施例5(硫酸鉄)	
	熱分解/吸着	吸着のみ	熱分解/吸着	吸着のみ
60分後	<1	<1	<1	<1
130分後	<1	<1	<1	26
150分後	<1	25	<1	-
180分後	<1	-	<1	-
320分後	<1	-	<1	-
520分後	<1	-	<1	-
730分後	<1	-	25	-
820分後	<1	-	-	-
900分後	27	-	-	-

【0060】表5から、熱分解と吸着とを組み合わせる本発明の処理方法によれば、熱分解を行わずに吸着のみさせる場合と比較して、吸着剤槽からの出口ガス中のNH₃が許容濃度を越えるようになるまでの所要時間が約6倍長かった。これは、吸着剤の有効運転寿命が大幅に増大したことを示す。

【0061】実施例6

本発明の処理方法に従い、無酸素雰囲気下でNH₃を含むガスを熱分解し、未分解のNH₃をNH₃分解触媒を用いて処理した。

【0062】熱分解槽、加熱手段、冷却管、冷媒は、上記実施例4/5と同様のものを用いた。冷却管の後段

に、分解触媒層として、内径110mm、高さ1600mmのSUS製中空カラムを用いて、内部に実施例2と同様のNH₃分解触媒15Lを充填した。

【0063】試験ガスとして、NH₃の含有率を3.6%となるように調整したN₂ガスを用い、流速80L/minで熱分解槽に通気させた。熱分解槽の気相部温度は、約528℃に設定した。次いで、熱分解後の試験ガスを冷却管に通気させて、試験ガス温度を約190℃まで空冷し、ガス中のO₂濃度が5.5%となるようにO₂を添加した後、予め内部温度が約200℃になるように加温しておいた分解触媒槽に通気させた。通気開始から30分後の分解触媒槽からの出口ガスの成分を分析したところ、ガス中のNH₃、NO、NO₂及びN₂Oはすべて検出限界(1ppm)以下で

あり、NO_xやN₂Oを排出することなく、NH₃が良好に分解されたことがわかる。

【0064】

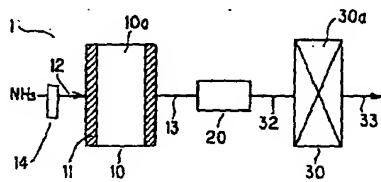
【発明の効果】本発明の処理方法及び処理装置によれば、ランニングコストの増大や、NO_xやN₂Oなどの副生成物の発生という問題を生じることなく、低コストで有効に且つ長時間に亘って多量のNH₃を除去することができる。

【図面の簡単な説明】

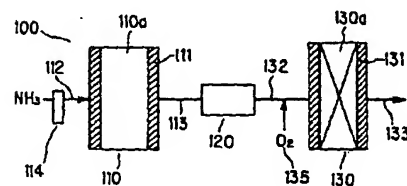
【図1】図1は、本発明の処理装置の好ましい実施形態を示す概略図である。

【図2】図2は、本発明の処理装置の別の好ましい実施形態を示す概略図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4D002 AA13 AC10 BA04 CA07 DA14
DA22 DA45 EA02 EA05 GA01
GB03
4D048 AA08 AB03 BA03Y BA23X
BA25Y BA27Y BA28X BA35Y
BA36X BB01 CA01 CD01
EA07
4G066 AA47B AA61B CA29 DA02
4K030 AA13 CA04 CA12 EA12
5F045 AC12 BB08 EC09 EG08 EJ01
EK01 EK09